

EXHAUST PIPE AND EXHAUST GAS DENITRATION DEVICE PREVENTING ADHESION OF UREA

Publication number: JP2003328734

Publication date: 2003-11-19

Inventor: IMADA NAOMI; KATO YASUYOSHI

Applicant: BABCOCK HITACHI KK

Classification:

- international: *F01N3/08; B01D53/56; F01N3/24; F01N3/28; F01N3/08; B01D53/56; F01N3/24; F01N3/28; (IPC1-7): F01N3/08; B01D53/56; F01N3/24; F01N3/28*

- european:

Application number: JP20020134289 20020509

Priority number(s): JP20020134289 20020509

Report a data error here

Abstract of JP2003328734

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an exhaust pipe and an exhaust gas denitration device preventing the adhesion of urea in a simpler method while dissolving defects in conventional technology.

SOLUTION: The exhaust gas denitration device has the exhaust pipe for circulating exhaust gas containing nitrogen oxide; a urea solution blow-in means provided at an intermediate part of the exhaust pipe; and a denitration catalyst device provided downstream of the urea solution blow-in means to eliminate the nitrogen oxide in the exhaust gas with urea as a reducing agent. At least a part of the internal wall surface of the exhaust pipe reaching the denitration catalyst device from the urea solution blow-in means is covered with a catalyst component having a function of accelerating hydrolysis of urea.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-328734

(P2003-328734A)

(43) 公開日 平成15年11月19日(2003.11.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
F 0 1 N 3/08	Z A B	F 0 1 N 3/08	Z A B B 3 G 0 9 1
B 0 1 D 53/56		3/24	F 4 D 0 0 2
F 0 1 N 3/24		3/28	3 0 1 C
3/28	3 0 1	B 0 1 D 53/34	1 2 9 B
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願2002-134289(P2002-134289)

(22) 出願日 平成14年5月9日(2002.5.9)

(71) 出願人 000005441

パプコック日立株式会社

東京都港区浜松町二丁目4番1号

(72) 発明者 今田 尚美

広島県呉市宝町3番36号 パプコック日立
株式会社呉研究所内

(72) 発明者 加藤 泰良

広島県呉市宝町3番36号 パプコック日立
株式会社呉研究所内

(74) 代理人 100076587

弁理士 川北 武長

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 尿素の付着を防止した排気管および排ガス脱硝装置

(57) 【要約】

【課題】 従来技術の欠点を解消し、より簡易な方法で、尿素の付着を防止した排気管および排ガス脱硝装置を提供する。

【解決手段】 窒素酸化物を含む排ガスを流通させるための排気管と、該排気管の途中に設けられた尿素水溶液の吹込み手段と、該尿素水溶液の吹込み手段の後流に設けられた、前記尿素を還元剤として前記排ガス中の窒素酸化物を除去する脱硝触媒装置とを有する排ガス脱硝装置であって、前記尿素水溶液の吹込み手段から脱硝触媒装置に到る排気管の内壁面の少なくとも一部を、尿素の加水分解を促進する機能を有する触媒成分で被覆したことを特徴とする排ガス脱硝装置。

【特許請求の範囲】

【請求項1】尿素水溶液吹込み手段を有する排気管の、該尿素水溶液吹込み手段の後流側の内壁面の少なくとも一部を、尿素的加水分解を促進する機能を有する触媒成分で被覆したことを特徴とする、尿素的付着を防止した排気管。

【請求項2】窒素酸化物を含む排ガスを流通させるための排気管と、該排気管の途中に設けられた尿素水溶液の吹込み手段と、該尿素水溶液の吹込み手段の後流に設けられた、前記尿素有還元剤として前記排ガス中の窒素酸化物を除去する脱硝触媒装置とを有する排ガス脱硝装置であって、前記尿素水溶液の吹込み手段から脱硝触媒装置に到る排気管の内壁面の少なくとも一部を、尿素的加水分解を促進する機能を有する触媒成分で被覆したことを特徴とする排ガス脱硝装置。

【請求項3】前記排気管内壁面の少なくとも一部が、尿素的加水分解を促進する機能を有する触媒成分の皮膜で被覆されていることを特徴とする請求項2記載の排ガス脱硝装置。

【請求項4】尿素的加水分解を促進する機能を有する触媒成分を含む筒状物が、前記排気管の少なくとも一部の内壁面に沿って配置されていることを特徴とする請求項2記載の排ガス脱硝装置。

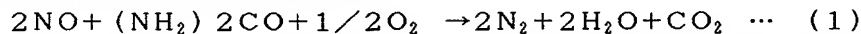
【請求項5】前記筒状物が、無機繊維織布をバイндаで強化した担体、SUS板、またはラ基板に尿素的加水分解を促進する機能を有する触媒成分を担持させた筒状構造物であることを特徴とする請求項4記載の排ガス脱硝装置。

【請求項6】前記皮膜を形成させる排気管内壁面または前記筒状物に用いる担体、SUS板またはラ基板に、予め金属アルミニウム溶射を行っておくことを特徴とする請求項3または4記載の排ガス脱硝装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、尿素有還元剤とし



尿素有SCR法では、尿素有水溶液状で用い、直接排気管に噴霧する方式が一般的である。排気管に吹き込まれた尿素有水の大半は排ガス気流に乗って触媒へと運ばれ、脱硝触媒で還元剤として作用するが、一部は、排気管壁面に附着し、尿素有のスケールを形成する。尿素有のスケールは壁面だけでなく噴霧ノズル先端にも生じるため、ノズルを洗浄する機構を備える方法（例えば特開平2-218418）なども提案されている。しかし、壁面に附着したスケールは洗浄等ができないため、一旦付着したら取り除くことができない。さらに、尿素有の一部がこのよ



しかし、これらの方法は、触媒などを充填した気化器、および気化器を加熱する熱源などが必要になるため、装置の構造が複雑になり、また気化器内にも尿素有スケール

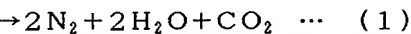
て排ガス中の窒素酸化物を還元除去する排ガスの浄化に好適に用いられる、尿素有のスケール付着を防止した排気管およびこれを用いた排ガス脱硝装置に関する。

【0002】

【従来の技術】ディーゼルエンジンは、コジェネレーションシステムや、自動車、発電機などに多く用いられているが、近年、地球環境保全に対する関心の高まりから、これらエンジンから排出される排ガスの規制が強化されている。これらの内、自動車排ガス浄化用の触媒には、通常、一酸化炭素(CO)及び炭化水素(HC)の酸化とNOxの還元とを同時に行う三元触媒(特公昭56-27295)等が用いられるが、リーンバーンエンジンやディーゼルエンジンの場合、酸素過剰雰囲気であるため、一般の三元触媒ではNOxが浄化しにくいという問題が生じる。そこで、これら排ガスの浄化には、次に示す方法、すなわち、(1)フィルタにより粒子状汚染物質(PM)を除去後、窒素酸化物を除去する方法、(2)Ptなどの貴金属を担持した触媒上で炭化水素を還元剤としてNOxを還元する方法(特開平5-103985)、(3)NOx吸蔵触媒を用いる方法など、多くの方法が提案されている。このなかで特に(1)の方法(以下、尿素有SCR法と記す)は、例えばディーゼルエンジンから排出された排ガスを、まず触媒などを担持したフィルタでトラップした後、還元剤を添加し、脱硝触媒上で接触還元して無害な窒素と水に変換する方法で、PMとNOxとを確実に除去できる有望な方法として各社で検討されている。ディーゼルエンジンは、人口密集地で使用されることが多いために、還元剤としては、無害な尿素有などのNH₃前駆体を用いることが検討されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】尿素有SCR法は、尿素有を脱硝触媒前流に吹込み、下記反応(1)を行わせてNOxを無害化する方法である。



うに壁面に附着すると、その分脱硝に用いられる還元剤量が不足することになるため、還元剤供給量のコントロールが困難になるという問題も引き起こす。

【0004】これを防ぐ方法のひとつとして、尿素有水を一且、加水分解器内で(2)式に従ってNH₃に加水分解させてから排気管に吹き込む方式も多数提案されている(例えば特開平02-191528、特開平02-268811、特開平09-294913、特開平10-244131など)。

【0005】



が生成するため、これを防ぐ手段が必要となる。このため、自動車などの小型移動式装置には採用できず、広く実用化されるに至っていない。本発明の課題は、上記従

来技術の欠点を解消し、より簡易な方法で上記した問題を生じることのない、尿素の付着を防止した排気管および排ガス脱硝装置を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を達成するため、本願で特許請求される発明は、以下のとおりである。

(1) 尿素水溶液吹込み手段を有する排気管の、該尿素水溶液吹込み手段の後流側の内壁面の少なくとも一部を、尿素の加水分解を促進する機能を有する触媒成分で被覆したことを特徴とする、尿素の付着を防止した排気管。

(2) 窒素酸化物を含む排ガスを流通させるための排気管と、該排気管の途中に設けられた尿素水溶液の吹込み手段と、該尿素水溶液の吹込み手段の後流に設けられた、前記尿素を還元剤として前記排ガス中の窒素酸化物を除去する脱硝触媒装置とを有する排ガス脱硝装置であって、前記尿素水溶液の吹込み手段から脱硝触媒装置に到る排気管の内壁面の少なくとも一部を、尿素の加水分解を促進する機能を有する触媒成分で被覆したことを特徴とする排ガス脱硝装置。

【0007】(3) 前記排気管内壁面の少なくとも一部が、尿素の加水分解を促進する機能を有する触媒成分の皮膜で被覆されていることを特徴とする(2)記載の排ガス脱硝装置。

(4) 尿素の加水分解を促進する機能を有する触媒成分を含む筒状物が、前記排気管の少なくとも一部の内壁面に沿って配置されていることを特徴とする(2)記載の排ガス脱硝装置。

(5) 前記筒状物が、無機繊維織布をバインダで強化した担体、SUS板、またはラ基板に尿素の加水分解を促進する機能を有する触媒成分を担持させた筒状構造物であることを特徴とする(4)記載の排ガス脱硝装置。

(6) 前記皮膜を形成させる排気管内壁面または前記筒状物に用いる担体、SUS板またはラ基板に、予め金属アルミニウム溶射を行っておくことを特徴とする(3)または(4)記載の排ガス脱硝装置。

【0008】作用

排気管に吹き込まれた尿素水は、排ガスと接触すると一部は(2)式に従って加水分解するが、大半は排ガス気流に乗って触媒へと運ばれ、脱硝触媒上に到達し、該触媒上で加水分解して NH_3 となり、還元剤として作用すると考えられている。ところが、排気管に噴霧された尿素水の一部は、排気管壁面に尿素水のまま衝突する。尿素の融点は 130°C 付近であり加水分解速度も遅いため、付着した尿素水は先に水のみが蒸発して尿素が残留する。水が蒸発するまでは付着部分の温度は 100°C 程度にしか上昇せず、さらにその上に引き続き噴霧された尿素水が附着すると、同じように水のみが蒸発し、尿素が分解しきれず残留する。これを繰り返すことにより壁

面に尿素のスケールが形成される。尿素のスケールは加熱により徐々に重合して難分解性の環状化合物となり、除去されにくくなる。

【0009】当発明者らは、このような尿素の熱分解特性及びスケール生成機構を鑑み、尿素スケールを防止する方法について鋭意検討した結果、本発明に至った。

【0010】上述したように、尿素のスケールは、尿素水が壁面に附着したときに尿素の加水分解反応速度が遅いために水のみが先に蒸発し尿素のみが残留することによって生じる。そこで、排気管壁面に尿素の加水分解を促進する触媒成分を設けると、尿素の加水分解反応

(2)が促進され、尿素水は 100°C を越えた程度の低い温度でも早い反応速度で加水分解される。触媒成分を含む被膜または筒状体に附着した尿素は、付着すると同時に加水分解して消失し、尿素のまま残留することが無いため、再び尿素水が壁面に附着しても雪だるま式にスケールが増加することを防止できる。また、加水分解によって生成した NH_3 はそのまま脱硝触媒上で還元剤として作用するため、還元剤の不足を招くこともない。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明において、尿素の加水分解を促進する機能を有する触媒成分としては、尿素の加水分解反応を促進する効果の高いものであればどのようなものでも良いが、特に、ゼオライト、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニアのうち1種以上から選ばれた組成物、脱硝触媒、またはアルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類元素の内のいずれか1種類以上の炭酸塩もしくは水酸化物からなる塩基性化合物、無機強酸又は有機強酸のアンモニウム塩からなる酸性化合物が好ましい。中でも脱硝機能を有する触媒を用いると、壁面に附着した尿素を加水分解すると同時に、排ガス中の NO_x の還元触媒として作用するため、より好ましい。脱硝触媒としては、通常、発電所などの排ガス中の NO_x 除去に用いられているTi-W-Mo-V系の脱硝触媒(例えば特開昭50-128681)のほか、ゼオライトにニッケル、コバルト、銅、鉄、セリウムなどの金属を担持した触媒などが挙げられるが、脱硝機能を有する触媒であれば特に限定されない。

【0012】排気管内表面を当該触媒成分で覆う手段としては、排気管表面に成分皮膜を形成させる方法、予め当該成分を担持させた筒状物を設置する方法が挙げられる。被膜を形成させる方法としては、例えば、触媒成分を水、場合によってはバインダ成分などと混合して得たスラリー状物を、刷毛またはスプレ法等によって排気管内壁に直接塗布する方法、被膜を形成させたい部材に成分スラリーを浸漬する方法、などが好ましく、特に予め排気管表面へ金属アルミニウム溶射などの粗面化処理を施してから被膜を形成させると、被膜がはがれ落ちにくくなるなど効果的である。

【0013】前記筒状物の形成方法としては、例えば成

分の原料混合物を例えばニーダ等によって混練し、これをラス板や、無機繊維織布などの基材に塗布後、これを筒状に成形してから乾燥・焼成して得る方法、SUS板、ラス板、無機繊維織布などの基材に、被膜形成に用いると同じようにして得た成分スラリをコーティングさせ、これを筒状に加工する方法、予め筒状に成形されたラス板や無機繊維織布に成分スラリを含浸後、乾燥・焼成する方法などが挙げられる。

【0014】加水分解機能を有する成分被膜で覆う範囲は、噴霧された尿素水が付着する恐れのある排気管内壁面の少なくとも一部、好ましくは尿素の吹込み位置から脱硝触媒層入口まで覆うことが好ましい。さらに、尿素を一旦気化器内で加水分解してから排気管内に注入する方法において、気化器内壁を当該成分被膜で覆うことも、本発明の範囲内である。また、脱硝装置の触媒層から排気管出口までは尿素が壁面に付着する恐れはないが、触媒層をリークした尿素及び加水分解生成物の NH_3 の分解用として、脱硝触媒や、 NH_3 分解触媒（例えば特開平05-146634）を設置すると、これらのリーク物質の流出を防止できる点から好ましい。

【0015】

【実施例】実施例1

排気管の内壁面を模擬した50mm角（厚さ2mm）のSUS板表面に、尿素の加水分解用触媒成分としてアルミナゾル（日産化学社製アルミナゾル100）を刷毛で塗って塗布後、風乾した後500℃で焼成して試験片を作成した。

【0016】実施例2

尿素の加水分解機能のみならず、脱硝機能を有する触媒として、原子比で $\text{Ti}/\text{W}/\text{V}=91/5/4$ となるように、酸化チタン粉末、メタタングステン酸アンモニウム、メタバナジン酸アンモニウムを秤量し、これに水を加えてニーダで混練した後、造粒、乾燥した後に500℃で焼成し、粉碎して得られた原料に水を加えて固形分濃度35wt%のスラリを得た。これを実施例1と同様にSUS板表面に刷毛で塗って塗布し、風乾したのち350℃で焼成して試験片を作成した。

【0017】実施例3

実施例1のSUS板の代わりに、厚さ2mmのSUS板表面に、溶射機で金属アルミニウムをアーク溶射した後50mm角に切断したものをを用いる他は、実施例1と同様にして試験片を作成した。

【0018】実施例4

アルミナゾル（日産化学社製アルミナゾル）に炭酸ナト

リウムをアルミナの重量に対して10wt%になるように添加して得た液を用い、実施例3で用いた金属アルミニウム溶射したSUS板Mに塗布、乾燥した後500℃で焼成して試験片を作成した。

【0019】比較例1

実施例1の触媒を塗布しないSUS板を比較試験片とした。

試験例1

実施例1～4及び比較例1で得られた、排気管に模擬した試験片を磁性ボードに乗せ、該ボードを温調式の電気ヒータ上に置いて大気中で加熱した。試験片の温度を200℃で保持しながら試験片の上部から30wt%の濃度の尿素水溶液をピペットで0.2ml滴下した。これを30秒おきに100回繰り返した。さらに保持温度を、300、400、500℃にかえ、各温度で同様の試験を行い、試験後の試験片表面を目視及びX線回折装置で分析した。

【0020】その結果、実施例1～4の試験片表面上にはいずれの温度でも試験片表面は試験前と変化無く、X線分析しても尿素や尿素の熱分解生成物は確認されなかった。これに対し、比較例1の加水分解触媒を塗布していない試験片の場合、500℃の試験では残留物は見られなかったが、200～400℃では白い輪状の残留物が存在し、X線回折での分析の結果、200℃での残留物中には尿素が、300、400℃での残留物中には尿素の熱分解生成物のアンメルン、アンメリドが存在することが確認された。このように、試験片の表面に加水分解機能を有する触媒成分被膜が存在すると、尿素が付着しても残留してスケールを形成することがないことが分かった。

【0021】以上の試験例の結果に基づき、尿素吹込み手段を有する排気管と、その後流に設けられた脱硝触媒装置とを有する排ガス脱硝装置において、前記排気管の一部に本発明を適用したところ、試験例と同様な効果があることが確認された。

【0022】

【発明の効果】請求項1記載の発明によれば、尿素水を排気管内に直接噴霧する際に生じる排気管壁面への尿素のスケールを完全に防止することができる。請求項2～6記載の発明によれば、排気管内の尿素のスケール形成を簡便な方法で防止するとともに、尿素の付着による還元剤不足を招く恐れもなく、排ガス中の窒素酸化物を効率よく除去することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 3G091 AB04 BA07 BA14 BA21 BA39
CA17 GB01W GB04W GB09X
HB01
4D002 AA12 AC10 BA06 CA01 CA07
DA35 DA57 EA06 HA03 HA05